




## Aethylenoxiddkatalysator

**Patent number:** DE1920976  
**Publication date:** 1969-11-06  
**Inventor:** DEMAIO DENNIS A  
**Applicant:** HALCON INTERNATIONAL INC  
**Classification:**  
**- international:** B01J11/52  
**- european:** B01J23/50, B01J35/10, C07D301/10  
**Application number:** DE19691920976 19690424  
**Priority number(s):** US19680723915 19680424

### Also published as:

 NL6906317 (A)  
 GB1257352 (A)  
 FR2006849 (A1)  
 ES366401 (A)  
 DE1936233 (A1)

more >>

Abstract not available for DE1920976  
Abstract of correspondent: **GB1257352**

1,257,352. Oxidation catalysts. HALCON INTERNATIONAL Inc. 23 April, 1969 [24 April, 1968], No. 20768/69. Heading B1E. [Also in Division C2] Oxidation catalysts comprise silver on an inert support comprising particles having a minimum apparent porosity of 30% and wherein at least 90% of the pores have a maximum pore diameter range of 30Å, the average pore diameter being in the range 4-10Å. Preferably the particles are SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> but may contain inter alia BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> or MoO<sub>3</sub>.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 c

B 01 j

52

Deutsche Kl.:

12 o, 5/05

12 g, 11/16

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1920 976

Aktenzeichen: P 19 20 976.8

Anmeldetag: 24. April 1969

Offenlegungstag: 6. November 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 24. April 1968

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 723915

54

Bezeichnung: Äthylenoxidkatalysator.

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Halcon International Inc., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Maas, Dr. I. M.; Pfeiffer, Dr. W. G.; Voithenleitner, Dr. F.;  
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: DeMaio, Dennis, A., Staten Island, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1920976

959

Halcon International, Inc., New York, N.Y., V.St.A.  
\*\*\*\*\*

**Äthylenoxiddkatalysator**  
\*\*\*\*\*

**Zusammenfassung**

Es wird ein mit Silber imprägnierter Katalysator für die Herstellung von Äthylenoxid durch partielle Oxydation von Äthylen beschrieben, der inerte poröse Trägerteilchen aufweist, bei denen wenigstens 90 % der Porendurchmesser in einem begrenzten Bereich liegen und der mittlere Porendurchmesser in einen engen Bereich fällt. Dadurch wird neben anderen Vorteilen erreicht, daß keine halogenierten Inhibitoren bei der Äthylenoxiderzeugung verwendet werden müssen. Zusätzliche Vorteile werden durch erhöhte Produktivität und/oder verminderte Betriebstemperatur erzielt.

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Äthylenoxid und betrifft insbesondere Äthylenoxiddkatalysatoren und Träger für solche Katalysatoren. Erfindungsgemäß werden inerte poröse Stoffe, die einen definierten Bereich von Porendurchmessern mit einem engen Bereich des mittleren Porendurchmessers aufweisen, als Träger für mit Silber imprägnierte Katalysatoren für die gesteuerte partielle Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxid verwendet. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von

Äthylenoxid, bei dem die Oxydation in Gegenwart solcher Katalysatoren und in Abwesenheit von halogenierten Inhibitoren durchgeführt wird.

Die technische Herstellung von Äthylenoxid erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung von Äthylen mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart eines Silberkatalysators in der Dampfphase. Das Silber ist gewöhnlich in feinteiliger metallischer Form auf oder in einem inerten Träger verteilt. Als Träger für diesen Zweck sind bereits Stoffe, wie Ton, Bauxit, Bentonit, Kieselgur, Aktivkohle, Bimsstein, Siliciumdioxid und geschmolzenes Aluminiumoxid bekannt. Die Art und Weise, in der das Silber auf den Träger aufgebracht wird, und ihre Wirkung auf die Äthylenoxidproduktivität war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. So ist in der USA-Patentschrift 3 172 893 ein Aufbringungsverfahren beschrieben, bei dem die Oberflächen der Trägerteilchen durch Besprühen mit einer Aufschlämmung von gefülltem Silberoxid mit Silber übersogen werden. In der britischen Patentschrift 754 593 ist ein weiteres Verfahren zum Aufbringen von Silber angegeben, bei dem die Poren des Trägers durch Eintauchen des Trägers in eine wässrige Silberlösung, anschließendes Trocknen und Reduktion zu metallischem Silber mit Silber imprägniert werden.

Die praktische Anwendung der beschriebenen Silberkatalysatoren war von unterschiedlichem Erfolg begleitet, trotz der genauen Steuerung der Reaktionsbedingungen, die das Äthylenoxidverfahren wegen seiner empfindlichen Natur erfordert. Untersuchungen haben gezeigt, daß die Ergebnisse häufig von der Art des Silberauftrags sowie von den Eigenschaften der verwendeten Träger abhängen, ohne daß sich daraus ein klarer Hinweis auf den Katalysatormechanismus ergab. Zu der offensichtlichen Komplexität des Mechanismus

kommt noch hinzu, daß es generell erforderlich ist, die Katalysatoraktivität mit einem halogenierten Inhibitor, z.B. Äthylendichlorid, abzuschwächen. Dieses bildet im allgemeinen einen Teil der gasförmigen Mischung, mit der die Reaktionszone beschickt wird. Es stellt zwar im Verhältnis zu den Mengen an Äthylen und Sauerstoff, die während der Bildung von Äthylenoxid verbraucht werden, nur einen geringeren Anteil aber nichtsdestoweniger einen Kostenfaktor dar.

Der Nachteil, den die Verwendung eines halogenierten Inhibitors bei der Herstellung von Äthylenoxid darstellt, wird jedoch nicht nur durch diesen Kostenfaktor bedingt. Die Dosierung solcher Inhibitoren erfordert sehr genaue Überwachungs- und Regeleinrichtungen in Verbindung mit dem Aufwand, der notwendigerweise durch den Bedarf eines vermehrten technischen Personals bedingt ist, woraus sich Nachteile ergeben, die den reinen Kostenaufwand für den Inhibitor erheblich übertreffen. Durch die Anwesenheit eines halogenierten Inhibitors in dem Äthylenoxidverfahren wird ferner notwendigerweise die Produktreinheit beeinträchtigt, so daß weitere Stufen zur Entfernung oder Abtrennung erforderlich sind. Auch die Verfahrenssteuerung wird im gewissen Ausmaß erschwert, da ein weiterer variabler Faktor in das System eingeführt wird. Von besonderer Bedeutung ist jedoch die Tatsache, daß bei Anwesenheit eines halogenierten Inhibitors aufwendigere Werkstoffe erforderlich sind, die gegen die korrodierenden Eigenschaften des Inhibitors beständig sind. Auf die Verwendung von halogenierten Inhibitoren können weitere Nachteile zurückgeführt werden, z.B. die Notwendigkeit, Neutralisationsmaßnahmen anzuwenden, wenn hochreiner Sauerstoff zur Durchführung der Partialoxydation von Äthylen angewandt wird.

Die Erfindung bezweckt daher einen Träger für Katalysatoren, die bei der gesteuerten partiellen Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxid verwendet werden, der die Notwendigkeit, einen halogenierten Inhibitor zu verwenden, beseitigt.

Ferner bezweckt die Erfindung einen mit Silber imprägnierten Katalysator zur Verwendung für die gesteuerte Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxid ohne Verwendung eines halogenierten Inhibitors.

Es soll weiter ein Katalysator aus einem mit Silber imprägnierten porösen Träger für die gesteuerte Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxid geschaffen werden, der eine bessere Produktivität und/oder niedrigere Betriebstemperaturen ermöglicht.

Außerdem bezweckt die Erfindung ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Äthylenoxid, bei dem eine gesteuerte Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxid in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysators und in Abwesenheit eines halogenierten Inhibitors durchgeführt wird.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist ein besonderer Träger für silberhaltige Katalysatoren, die zur Herstellung von Äthylenoxid verwendet werden. Es wurde gefunden, daß durch Verwendung eines Trägers, der porös ist und dessen mittlerer Porendurchmesser in einen engen Bereich fällt, der bisher universelle Zwang entfällt, halogenierte Inhibitoren zu verwenden, um die Aktivität der silberhaltigen Katalysatoren, die zur gesteuerten partiellen Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxid verwendet werden, abzuschwächen oder in anderer Weise zu steuern. Bei den erfindungsgemäßen Äthylenoxidkatalysatoren, die mit dem besonderen Träger

hergestellt werden, handelt es sich um "imprägnierte Katalysatoren", d. h. der Katalysator wird durch Füllung der Poren des Trägers mit einer Silberlösung, aus der das gelöste Silber abgeschieden wird, hergestellt. Eine Erläuterung beispielhafter Methoden zur Herstellung solcher Katalysatoren findet sich in der oben erwähnten britischen Patentschrift 754 593.

Die Prinzipien, die der Erfindung zugrundeliegen, sind komplex und die einzelnen Zentren, die die verschiedenen Reaktionswege der Äthylenoxydation katalysieren, sind nicht genau bekannt. Theoretisch zeigen einige Katalysatorzentren Aktivität für die Bildung von Äthylenoxid aus Äthylen, während andere Aktivität für die Bildung von Kohlendioxid aus Äthylen aufweisen. Es kann ferner angenommen werden, daß es Katalysatorzentren gibt, die die weitere Oxydation von Äthylenoxid zu Säuren, Aldehyden und Kohlendioxid bewirken. Das Bild wird durch die Tatsache weiter kompliziert, daß brauchbare Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsätze hohe Temperaturen bedingen, während niedere Temperaturen die Selektivität zu Äthylenoxid begünstigen. Normalerweise werden so hohe Reaktionstemperaturen angewandt, daß ein brauchbarer Äthylenumsatz erzielt wird, während in dem Kreislaufgas ein halogenierter Inhibitor, z.B. Äthylendichlorid verwendet wird, um solche Katalysatorzentren, die unerwünschte Aktivität, z.B. Aktivität für die Bildung von Kohlendioxid aufweisen, selektiv zu vergiften. Eine Beschränkung durch theoretische Erläuterungen ist zwar nicht beabsichtigt, es scheint jedoch, daß Katalysatorzentren mit unerwünschter Aktivität durch die homogenere Verteilung von Silber auf ein Minimum beschränkt werden, die durch dessen Abscheidung auf einen porösen Träger erreicht wird, in dem ein beträchtlicher Anteil der Poren Durchmesser aufweisen, die in einen definierten Bereich fallen, und in dem der durchschnittliche Porendurchmesser in einem engen Bereich liegt.

909845/1612

BAD ORIGINAL



Ein Träger für die erfindungsgemäßen Zwecke kann als porös angesehen werden, wenn er eine minimale scheinbare Porosität von etwa 30 % aufweist. Es wird darauf hingewiesen, daß die scheinbare Porosität nach der Quecksilberporosimetermethode bestimmt werden kann, die von Drake und Ritter in "The Analytical Edition of Industrial Engineering Chemistry", Bd. 17, S. 787 (1945) beschrieben worden ist.

Als "beträchtlicher Anteil der Poren" kann ein Anteil angesehen werden, der mindestens etwa 90 % der gesamten Poren des Trägers umfaßt.

Ein "begrenzter Bereich von Porendurchmessern" im erfindungsgemäßen Sinne ist ein Porendurchmesserbereich, der höchstens etwa 30 Mikron umfaßt. Porendurchmesser können mit Hilfe der B.E.T. Stickstoffadsorptionsmethode, die von Brunauer, Emmett und Teller in "The Journal of the American Chemical Society", Bd. 60, S. 309 (1938) beschrieben worden ist, und der Gurvicha-Gleichung, die in "The Journal of the Russian Physical Chemical Society", Bd. 47, S. 805 (1915) angegeben ist, bestimmt werden. So wird der mittlere Porendurchmesser nach der Gurvicha-Gleichung definiert durch das Verhältnis des mit Hilfe der Quecksilberporosimetermethode bestimmten Porenvolumens zu der mit Hilfe der B.E.T. Stickstoffabsorptionsmethode bestimmten Porenoberfläche.

Erfindungsgemäß ist ferner vorgesehen, daß der "mittlere Porendurchmesser" eine solche Größe hat, daß in der Praxis weder eine zu niedere noch eine zu hohe Diffusionsgeschwindigkeit auftritt. Wenn alle anderen Faktoren gleich sind, hat eine zu niedere Diffusionsgeschwindigkeit eine schlechte Selektivität zu Äthylenoxid zur Folge, während sich eine zu hohe Diffusionsgeschwindigkeit in einer schlechten Katalysatoraktivität auswirkt. Es wurde gefunden, daß ein mittlerer

Porendurchmesserbereich von 4 - 10 Mikron in Verbindung mit den oben angegebenen Eigenschaften des Katalysatorträgers eine Diffusionsgeschwindigkeit ermöglicht, die die optimale Kombination von Äthylenoxidelektivität und Katalysatoraktivität ergibt, ohne daß ein halogenierter Inhibitor verwendet werden muß.

Das Äthylenoxidverfahren unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators und in Abwesenheit eines halogenierten Inhibitors kann in der Praxis mit einem erheblichen Grad an Flexibilität durchgeführt werden. Das Verfahren kann mit den üblichen Produktivitätswerten bei erheblich verminderten Reaktionstemperaturen betrieben werden. Ein solcher Betrieb kann notwendig sein, wenn eine maximale Betriebsdauer ein bestimmter Faktor ist. Andererseits kann eine beträchtlich höhere Produktivität erreicht werden, ohne daß übliche Betriebstemperaturen überschritten werden.

Der erfindungsgemäße Katalysatorträger kann im allgemeinen aus jedem porösen inerten Material bestehen, das keinen nachteiligen Einfluß auf die katalytische Reaktion, in der es verwendet wird ausübt. Geeignete Träger für die katalytische Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxid sind daher beispielsweise  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, geschmolzenes Aluminiumoxid und Mischungen aus Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Der Träger enthält zweckmäßig 90 Gew.-%  $\alpha$ -Aluminiumoxid oder mehr und 1 - 6 Gew.-% Siliciumdioxid. Bevorzugte Träger enthalten 90 Gew.-%  $\alpha$ -Aluminiumoxid oder mehr, 1 - 6 Gew.-% Siliciumdioxid und 0,1 - 0,4 Gew.-% Bariumoxid.

Bezüglich ihrer Form können die erfindungsgemäßen Träger als Pellets mit linearen Abmessungen und Durchmessern beschrieben werden, die zweckmäßig im Bereich von 3,18 bis 7,94 mm ( $1/8$  bis  $5/16$ ") liegen und fast jede geometrische Gestalt haben können. Aus Gründen der Einfachheit wird ihre Gestalt zweckmäßigerweise als zylindrisch, spheroidal oder

sphärisch bezeichnet. Bekanntermaßen können technologische Faktoren, zum Beispiel Fähigkeit zu gleichmäßiger Packung, mechanische Festigkeit, Druckabfall und Stabilität die Wahl der geometrischen Konfiguration beeinflussen. Deshalb können für die erfindungsgemäßen Zwecke kompliziertere Konfigurationen, zum Beispiel Sättel und Ringe, erforderlich sein.

Die Katalysatorträger werden wie folgt hergestellt: Der Träger, zum Beispiel Teilchen aus hochreinem Aluminiumoxid, das vorzugsweise in der alpha-Aluminiumoxidphase vorliegt, wird gründlich mit zeitweiligen und dauerhaften Bindemitteln gemischt. Die zeitweiligen Bindemittel sind thermisch zersetzbare organische Verbindungen mit mäßigen bis hohem Molekulargewicht (d.h. Molekulargewichten über etwa 250), und ergeben bei der Zersetzung die Porenstruktur des Trägers. Die permanenten oder dauerhaften Bindemittel sind anorganische tonartige Stoffe mit Schmelztemperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des Aluminiumoxids und haben die Aufgabe, dem fertigen Träger mechanische Festigkeit zu verleihen. Siliciumdioxid und Bariumoxid können ebenfalls in Mengen zugesetzt werden, die zur Erzeugung eines fertigen Trägers mit der gewünschten Zusammensetzung ausreichen. Nach gründlichem trockenen Vermischen wird die Mischung mit so viel Wasser versetzt, daß eine pastenartige Masse entsteht. Hierauf werden aus der Paste durch übliche Maßnahmen, zum Beispiel durch Extrudieren mit hohem Druck, Granulieren oder andere keramische Formverfahren, die Katalysatorträgerteilchen geformt. Die Teilchen werden getrocknet und anschließend bei höheren Temperaturen im Bereich von 1200 bis 1500 °C gebrannt.

Während des Brennens werden die zeitweiligen Bindemittel thermisch zu Kohlendioxid und Wasser zersetzt und verflüchtigt, und sie hinterlassen dadurch Hohlräume in der

Trägermasse. Diese Hohlräume bilden die Porenstruktur des fertigen Trägers. Zu geeigneten zeitweiligen Bindemitteln gehören Stoffe wie die Cellulose und substituierten Cellulosen, zum Beispiel Cellulose selbst, Methylcellulose, Äthylcellulose und Carboxyäthylcellulose, Stearate, wie die organischen Stearinsäureester, zum Beispiel Methyl- oder Äthylstearat, Wachse und ähnliche Stoffe. Mit fortschreitender Brenndauer erreicht die Temperatur den Punkt, bei dem das permanente Bindemittel (anorganischer Ton, zum Beispiel die Kaoline oder die sogenannten Ball-Clays-Tone, die gute Plastizität und starke Bindekraft aufweisen, hoch feurfest sind und weiß oder orenfarben gebrannte Produkte ergeben) schmilzt. Der Katalysatorträger wird dann abkühlen gelassen. Während des Abkühlens wird der permanente Binder hart und wirkt als Zement, der die Katalysatorträgerteilchen verbindet und dadurch dem Träger mechanische Festigkeit verleiht und die Erhaltung der Porenstruktur gewährleistet.

Nach der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise lassen sich leicht Katalysatorträger mit den gewünschten Eigenschaften herstellen. Die Steuerung der Porengröße, Porengrößenverteilung und Porosität läßt sich ohne weiteres in bekannter Weise durch geeignete Einstellung der Größe der eingesetzten Aluminiumoxidteilchen und der Teilchengröße und Konzentration des zeitweiligen und des permanenten Bindemittels in der Ausgangsmischung erreichen. Je höher die Teilchengröße der eingesetzten Aluminiumoxidteilchen ist, desto höher ist die Porosität des fertigen Katalysators. Je einheitlicher die Größe der Aluminiumoxidteilchen ist, desto gleichmäßiger wird die Porenstruktur. In ähnlicher Weise wird durch Erhöhung der Konzentration des zeitweiligen Bindemittels auch die Gesamtporosität des fertigen Katalysatorträgers erhöht.

Wie erwähnt, sind die erfindungsgemäßen Träger zur Herstellung von imprägnierten Äthylenoxidkatalysatoren statt von übersogenen Katalysatoren gedacht. Die Imprägnierung kann zweckmäßig durch Einlegen des Trägers in eine Silberlösung, zum Beispiel eine wässrige Lösung von Silbernitrat oder Silberlactat erfolgen. In wesentlichen wird die Lösung mit dem darin eingetauchten Träger erhitzt, zweckmäßig zum Sieden, damit eine Entgasung des Trägers erzielt und seine vollständige und gleichmäßige Imprägnierung gewährleistet wird. Der imprägnierte Träger kann dann aus der überschüssigen Lösung entfernt und sorgfältig und langsam getrocknet werden.

Abgeschiedenes Silbersalz wird hierauf in eine katalytisch aktive Form übergeführt, z.B. durch Reduktion mit Wasserstoff bei Verwendung von beispielsweise Silbernitrat oder durch thermische Zersetzung bei Verwendung von beispielsweise Silberlactat.

Die auf dem Träger abgeschiedene Silbermenge wird durch die Konzentration des Silbersalzes in der Imprägnierlösung und durch die Porosität des Katalysatorträgers gesteuert. Die tatsächliche Silbermenge auf dem Träger nach Reduktion oder thermische Zersetzung kann etwa 5 bis 30 %, bezogen auf das Gewicht des einer Reduktion oder thermischen Zersetzung unterworfenen imprägnierten Katalysators betragen, wobei der unterste Wert durch die Forderung nach ausreichender Aktivität bestimmt wird, während der höchste Wert den Punkt darstellt, bei dem der Katalysator einem übersogenen Katalysator in den physikalischen Eigenschaften ähnlich wird,

In Äthylenoxidkatalysatoren werden häufig Promotoren in Verbindung mit katalytisch wirksamem Silber mit dem Hauptziel verwendet, die Lebensdauer des Katalysators

zu verlängern. Dabei werden aber auch bestimmte Aspekte der Äthylenoxidreaktion beeinflusst. Stoffe, die Barium, Kupfer, Quecksilber oder Zinn enthalten, sind Beispiele für Promotoren, die gewöhnlich bei der katalytischen Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxid verwendet werden und auch für die erfindungsgemäßen Zwecke in Betracht kommen. Solche Stoffe werden im allgemeinen den silberhaltigen Medien zugesetzt, die zum Imprägnieren des Trägers verwendet werden, und werden also im allgemeinen zusammen mit dem Silber abgeschieden.

In der Praxis wird der Silbersalzlösung ein wasserlösliches Salz des Promotormetalls in solchen Verhältnissen zugesetzt, daß die Konzentration an Promotormetall (berechnet aus dem Äquivalenten Metallgehalt des Oxids) etwa 0,1 bis etwa 3,0 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt des reduzierten Katalysators an metallischem Silber beträgt. Bei Mengen an Promotormetall unter etwa 0,1 %, bezogen auf das Silber, ist die Wirkung auf die Lebensdauer des Katalysators im allgemeinen vernachlässigbar während Mengen über etwa 3 % zu Reaktionen führen, die schwer zu steuern sind. Die bevorzugte Konzentration an Promotormetall beträgt 0,1 bis

1,5 Gew.-%, bezogen auf das metallische Silber. Das wasserlösliche Salz des Promotormetalls soll selbstverständlich mit Rücksicht auf das Verfahren, das zur Nachbehandlung des abgeschiedenen Silbersalzes angewandt wird, gewählt werden. So soll im Fall des Reduktionsverfahrens das Salz bei den angewandten Katalysatorreduktionstemperaturen zum Oxid reduzierbar sein. Für diesen Zweck sind die Nitrit- und Nitratsalze geeignet. Im Fall der thermischen Zersetzung soll das Salz bei den für die thermische Zersetzung ange-

wandten Temperaturen thermisch zersetzbar sein. Für diesen Zweck sind die Milchsäure- und Oxalsäuresalze geeignet.

Nach der oben beschriebenen Arbeitsweise für die Trägerherstellung wurden 4,76 mm (3/16") sterische Katalysatorträgerteilchen mit folgenden chemischen und physikalischen Eigenschaften hergestellt:

Tabelle I

<u>Chemische Zusammen-</u> <u>setzung</u>	A	B	C	D
$Al_2O_3$	86,96	88,12	86,20	93,50
$SiO_2$	11,65	9,79	12,40	5,30
$Fe_2O_3$	0,30	0,20	0,24	0,18
$TiO_2$	0,42	0,16	0,46	0,11
$CaO$	0,05	0,55	0,06	0,30
$MgO$	0,11	0,45	0,03	0,25
$Na_2O$	0,32	0,19	0,34	0,07
$K_2O$	0,17	0,07	0,20	0,04
$ZrO_2+HfO_2$	0,02		0,04	
$BaO$		0,49		0,27
$MnO$			0,01	

Physikalische Eigenschaften

scheinbare Porosität, %	51	56	40	53
Porendurchmesser, Bereich $\mu$	4-70	1-40	1-2	1-30
mittlerer Porendurchmesser, $\mu$	19	7	1,8	5

Die Pellets wurden dann mit Silber durch Eintauchen in eine silberhaltige Lösung, die folgendermaßen hergestellt wurde, imprägniert: 1 000 Gewichtsteile Silberoxid werden langsam unter Rühren zu 1224 Gew.-Teilen einer 85 %-igen Lösung von Milchsäure in Wasser innerhalb von 30 bis 45 Minuten zugegeben. Dabei wird die Mischung ständig gekühlt, um Temperaturen über 95 °C zu vermeiden. Hierauf werden langsam 100 Gew.-Teile einer 15 %-igen Lösung von Wasserstoffperoxid in Wasser zugesetzt, wodurch eine klare gelbe Lösung entsteht. Dann werden 39 Gewichtsteile einer 44,4 %-igen Lösung von Bariumlactat in Wasser zugesetzt. Diese silberhaltige Lösung wird während des Eintauchens der Pellets, die 5 bis 15 Minuten unter gelegentlichem Rühren stehen gelassen werden, bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C gehalten. Dann werden die Pellets von der Lösung getrennt, indem man diese abtropfen läßt. Nach etwa 15 Minuten langem Abtropfen werden die Pellets in einer Luftatmosphäre wenigstens 10 Stunden bei einer Temperatur von 60 - 70 °C getrocknet. Die getrockneten Pellets werden anschließend in einer Luftatmosphäre allmählich während einer Zeit von etwa 4 Stunden auf eine Temperatur von etwa 250 °C erwärmt und zur Aktivierung weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Die Prüfung der in der beschriebenen Weise hergestellten



Katalysatorpellets wurde unter Primärreaktorbedingungen in einem Druckreaktorsystem für die gesteuerte Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxid durchgeführt. Das Beschickungsgas, das 5,0 % Äthylen, 6,0 % Sauerstoff, 0,1 % Äthan und als Rest im wesentlichen Stickstoff enthielt, strömte mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 24,3 kg (53,5 lbs./Std./Rohr) und einem Druck von 22,1 kg/cm<sup>2</sup> (315 psia) durch ein Bett aus den in der oben beschriebenen Weise hergestellten Katalysatoren mit einer Höhe von 7,33 m (24 ft 5 in). Die Ergebnisse in Bezug auf Selektivität zu Äthylenoxid und Produktivität, die bei den angegebenen Reaktortemperaturen und Gehalten an halogeniertem Inhibitor erzielt wurden, sind in Tabelle II aufgeführt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß der Begriff "Selektivität" üblicherweise zur Angabe des umgesetzten Äthylens in % dient, das Äthylenoxid bildet. Dieser Wert ist für den Begriff eines Primärreaktors oder Hauptreaktors von maßgeblicher Bedeutung. Der Begriff "Produktivität" hat eine allgemeinere Bedeutung, kann jedoch einfach als Unterschied zwischen den Produktmengen, die dem Reaktor zugeführt und daraus abgeführt werden, angesehen werden. Gewöhnlich wird die Äthylenoxidproduktivität indirekt gemessen, nämlich als Unterschied zwischen den Äthylenoxidkonzentrationen in den Gasen, die in den Reaktor eintreten und diesen verlassen, und mit EO bezeichnet.

BAD ORIGINAL

909845/1612

Tabelle II

	A	B	C	D	
Reaktor- temperatur, °C	245	235	245	220	230
Äthylendi- chlorid, ppm	0,03	0,04	0	0	0
Selektivität	70,5	68,3	70,8	74,9	70,4
EO	1,16	0,03	0,96	1,32	

Aus den Werten der Tabelle II ist zu ersehen, daß Katalysatoren, die aus dem Träger D, d.h. dem erfindungsgemäßen Träger hergestellt sind, den Betrieb des Äthylenoxidverfahrens bei erheblich tieferen Reaktionstemperaturen, z.B. von 220 bis 230 °C ermöglichen, ohne daß ein halogenierter Inhibitor verwendet werden muß. Ein Vergleich des erfindungsgemäßen Trägers D mit dem Träger C, dem einzigen Vergleichsträger, der keine Verwendung eines halogenierten Inhibitors erfordert, zeigt deutliche Verbesserungen in Bezug auf Reaktionstemperatur und Produktivität. Tabelle II zeigt, daß der erfindungsgemäße Träger D mit nur geringer Abnahme der Produktivität bei einer Reaktortemperatur, die 25 °C unter der Temperatur liegt, bei der der Träger C eingesetzt wird, und bei einer 15 °C tieferen Temperatur mit erheblicher Zunahme der Produktivität verwendet werden kann.

Nach Ermittlung der Ergebnisse und Vorteile, die erfindungsgemäß unter Primärreaktorbedingungen erzielt werden, wurden Vergleichswerte unter Reinigungsreaktorbedingungen bestimmt. Dazu wurde ein Beschickungsgas, das 1,4 % Äthylen, 6,0 %

809845/1612

BAD ORIGINAL

Sauerstoff, 7,0 % Kohlendioxid, 0,001 % Methan und als Rest im wesentlichen Stickstoff enthielt, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 17,0 kg (37,5 lbs./Std./Rohr) und einem Druck von 22,1 kg/cm<sup>2</sup> (315 psia) durch Füllungen aus Katalysatoren, die mit den Trägerpellets A, B und D hergestellt wurden geleitet. Es wurde kein halogenierter Inhibitor verwendet. Die Ergebnisse, angegeben in Äthylenumsatz und Äthylenoxidproduktivität sind für verschiedene Reaktortemperaturen in Tabelle III aufgeführt. Der Begriff "Umsatz" wird zur Bezeichnung des umgesetzten Äthylenanteils in % verwendet, d.h. ohne Rücksicht auf die bei dieser Umsetzung entstehenden Produkte. Da eine Reinigungs- oder Aufarbeitungsreaktion im allgemeinen die letzte Möglichkeit darstellt, aus dem Rohstoff noch Produkt zu gewinnen, ist dabei ein hoher Umsatz von größter Bedeutung.

Tabelle III

Temp., °C	A		B		D	
	EO	Umsatz%	EO	Umsatz%	EO	Umsatz%
235				57,2	0,80	80,3
240					0,84	86,0
245	0,34	29,6	0,56	66,1		
250					0,82	88,0
255	0,48	45,0				
265	0,56	55,7	0,64	73,5		

909845/1612

BAD ORIGINAL

Aus Tabelle III ist er erschen, daß mit dem Trägerteilchen D hergestellten Katalysator, der für die erfindungsgemäßen Katalysatoren beispielhaft ist, die höchsten Umsatz- und Produktivitätswerte bei den tiefsten Reaktortemperaturen erzielt werden können. Es leuchtet ein, daß erfindungsgemäß erhebliche Vorteile erzielt werden können, da die Ergebnisse von Tabelle III eine minimale Rückführung von Äthylen in den Reinigungsreaktor sowie eine maximale Lebensdauer des darin verwendeten Katalysators einschliessen.

Patentanmeldung P 19 20 76.8  
Halcon International, Inc.

---

Patentansprüche  
=====

1. Verfahren zur gesteuerten partiellen Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxid, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation in Gegenwart eines Katalysators, der aus mit Silber imprägnierten inerten porösen Trägerteilchen besteht, die eine minimale scheinbare Porosität von etwa 30 % und Porendurchmesser haben, die zu wenigstens 90 % im Bereich von 1 bis 30 Mikron liegen, wobei der mittlere Porendurchmesser im Bereich von 4 bis 10 Mikron liegt, und in Abwesenheit eines halogenierten Inhibitors durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation in Gegenwart eines Katalysators durchführt, dessen Träger aus Siliciumdioxid-Aluminiumoxid besteht, worin das Siliciumdioxid in Mengen von 1 bis 6 Gew.-% vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysatorträger verwendet, der außerdem 0,1 bis 0,4 Gew.-% Bariumoxid enthält.
4. Katalysator für die Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus mit Silber imprägnierten inerten porösen Trägerteilchen besteht, die eine minimale scheinbare Porosität von etwa 30 % und Porendurchmesser haben, die zu wenigstens 90 % im Bereich von 1 bis 30 Mikron liegen, wobei der mittlere Porendurchmesser im Bereich von 4 bis 10 Mikron liegt.

909845/1612

5. Katalysator nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß er als Katalysatorträger teilchenförmiges Siliciumdioxid-Aluminiumoxid enthält.
6. Katalysator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er als Katalysatorträger teilchenförmiges Siliciumdioxid-Aluminiumoxid enthält, worin das Siliciumdioxid in Mengen von 1 bis 6 Gew.-% vorliegt.
7. Katalysator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger 0,1 bis 0,4 Gew.-% Bariumoxid enthält.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

